

高温极化对 Ni8-Fe2-LSGMC5 复合阳极性能的影响

贺 琼, 王世忠

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用 XRD、SEM 及多种电化学技术, 考察了高温原位极化对 Ni8-Fe2-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-δ}(LSGMC5) 复合阳极性能的影响。高温极化改善了 Ni-Fe 复合阳极及电极/电解质界面的微观结构, 减小了欧姆电阻和极化电阻, 提高了电极的活性。极化没有改变复合阳极的物相, 电极以 Ni₃Fe 合金的形式存在。极化电流密度是决定电极性能的主要因素, 在 925 °C 下, 随着极化电流密度由 0 A/cm² 增大至 6 A/cm², 相应的电池在 800 °C 下的最大功率密度由 0.09 W/cm² 增加至 1.00 W/cm²。

关键词: 固体氧化物燃料电池(SOFC); 镓酸铈; Ni-Fe 复合阳极; 微观结构; 极化

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2007)03-0174-04

Effect of high temperature polarization on the performance of Ni8-Fe2-LSGMC5 composite anode

HE Qiong, WANG Shi-zhong

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The effect of in-situ polarization at high temperature on the performance of Ni8-Fe2-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-δ}(LSGMC5) composite anode was studied by using XRD, SEM and multiple electrochemical techniques. The microstructure of the Ni-Fe composite anode and the anode/electrolyte interface was improved by polarization at high temperature, the ohmic resistance and polarization resistance were decreased. The polarization did not change the phase composition of the composite anode, the electrodes were existing in the form of Ni₃Fe alloy. Polarization current densities were the key factors to determine the performance of the electrode. The maximum power density at 800 °C of the cell increased from 0.09 W/cm² to 1.00 W/cm² while the polarization current density at 925 °C increased from 0 A/cm² to 6 A/cm².

Key words: solid oxide fuel cell(SOFC); lanthanum gallate; Ni-Fe composite anode; microstructure; polarization

以掺杂的镓酸铈(LaGaO₃)系列钙钛矿氧化物为电解质的中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC), 近年来得到了迅速发展^[1], 其中高性能阳极材料的开发是一个重要的课题^[2]。Ni-Fe-LaGaO₃ 复合阳极具有较好的活性与稳定性^[3], 该电极的性能显著依赖于操作条件, 但尚未见相关报导。

本文作者研究了高温原位活化条件对负载于 LaGaO₃ 电解质上的 Ni-Fe 复合阳极性能的影响。

1 实验

1.1 单体电池的制备

La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-δ}(LSGMC5) 电解质片用固相法合成^[4]。阴极为 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(SSC)-LSGMC5 复合材料^[5]。

阳极 w(LSGMC5)=20% 的 Ni8-Fe2-LSGMC5 复合材料。

复合阳极采用浸渍法制备。电极中的 LSGMC5 粉末采用柠檬酸法制备^[3], 在马福炉中于 1200 °C 下焙烧 6 h。将制备好的 LSGMC5 粉末与适量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O(98.0%, 上海产)、Fe₂O₃(99.99%, 上海产) 置于烧杯中, 加入适量的蒸馏水, 使 Ni(NO₃)₂·6H₂O 完全溶解, 然后加热搅拌, 200 °C 极化, 残留物在 700 °C 下焙烧 2 h。预烧后的样品加酒精(AR, 上海产) 研磨 30 min 后, 在 1000 °C 下焙烧 6 h。焙烧后的样品研磨后, 备用。电极中, n(Ni):n(Fe)=8:2。

阳极/电解质/阴极三合一结构的制备方法是: 先将 Ni8-Fe2-LSGMC5 复合阳极用丝网印刷法制备在 LSGMC5 电解质片的一侧, 并在 1200 °C 下焙烧 2 h, 然后将 SSC-LSGMC5 复合阴极

作者简介:

贺 琼(1982—), 女, 山东人, 厦门大学化学系硕士生, 主要从事固体氧化物燃料电池阳极研究;

王世忠(1970—), 男, 辽宁人, 厦门大学化学系副教授, 博士, 主要从事固体氧化物燃料电池研究, 本文联系人。

基金项目: 福建省科技攻关计划重点项目(2003H046), 留学回国人员基金资助

和 Pt 参比电极用同样的方法制备于电解质的另一侧, 在 950 ℃ 下, 空气中焙烧 2 h。阴极、阳极具有对称结构 阴极厚度约为 30 μm, 阳极厚度约为 25 μm, 电解质厚度约为 300 μm, 电极的有效面积均为 0.2 cm²。电极表面铺有 Pt 网作为集流网, Pt 导线将电极与电化学仪器连接起来。阳极反应气体为室温下含有饱和水蒸气的 H₂(100 ml/min), 阴极反应气体为 O₂(100 ml/min)。

电化学测试在 VMP2/Z-40 电化学综合测试仪(美国 AMETEK 公司产)上进行, 频率范围为 1 mHz ~ 100 kHz, 交流阻抗的输入信号为 10 mV。电极的晶相结构通过 Panalytical Xpert 粉末衍射仪(日本理学公司产)获得。电极材料的微观结构利用 XL 30 扫描电子显微镜(荷兰 Philips-FEI 公司产)观察。

1.2 极化条件及性能测试

利用 Pyrex 玻璃将装好的单体电池在 925 ℃ 下密封, 反应气体分别通入阴、阳极反应室。通气 20 min 后, 阳极被充分还原, 单体电池的开路电位达到稳定值。单体电池分别以 0 A/cm²、1 A/cm²、2 A/cm²、4 A/cm² 和 6 A/cm² 的电流密度极化 90 min, 然后在 925 ℃ 下将单体电池的端电压设为 0.70 V, 以 5 ℃/min 降温至 800 ℃, 考察极化电流对电池性能的影响。将电极以 4 A/cm² 的电流密度分别极化 10 min、20 min、40 min 和 90 min, 然后在 925 ℃ 下将单体电池的端电压设为 0.70 V, 以 5 ℃/min 降温至 800 ℃, 考察极化时间对电池性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为在 925 ℃ 下不同电流密度极化后, 复合阳极的 XRD 图。

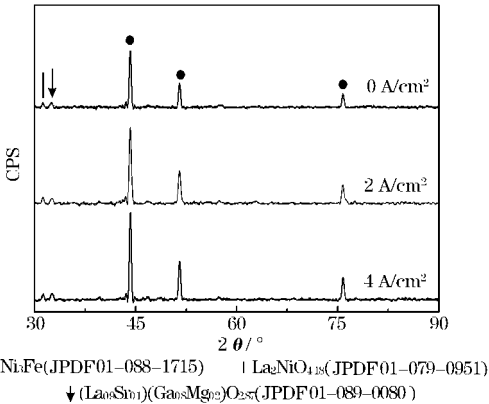


图 1 925 ℃ 下不同电流密度极化后的复合阳极的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of composite anodes polarized under different current densities at 925 ℃

从图 1 可知, 复合阳极主要以 Ni₃Fe 合金的形式存在, 同时存在着 LaGaO₃ 物相, 此外, 电极中 Ni 与 LaGaO₃ 反应生成了少量的 La₂NiO₄ 但是峰的强度很弱。随着极化电流的增大, 电极的物相没有发生变化, 说明极化并没有改变复合阳极的物相。

2.2 微观结构

图 2 为在 925 ℃ 下极化后复合阳极截面的 SEM 图。从图 2(a—d)可知, 复合阳极的微观结构显著依赖于极化电流密度。极化电流密度为 0 A/cm² 时, 电极颗粒较小, 并有一定的团聚, 随着极化电流密度升至 1 A/cm², 电极颗粒有所增大, 电极/电解质界面的结合有所改善。随着极化电流密度的进一步增大, 电极颗粒显著增大, 电极/电解质之间的结合程度进一步增加, 电极/电解质界面的空白电解质面积减小, 形成了稳

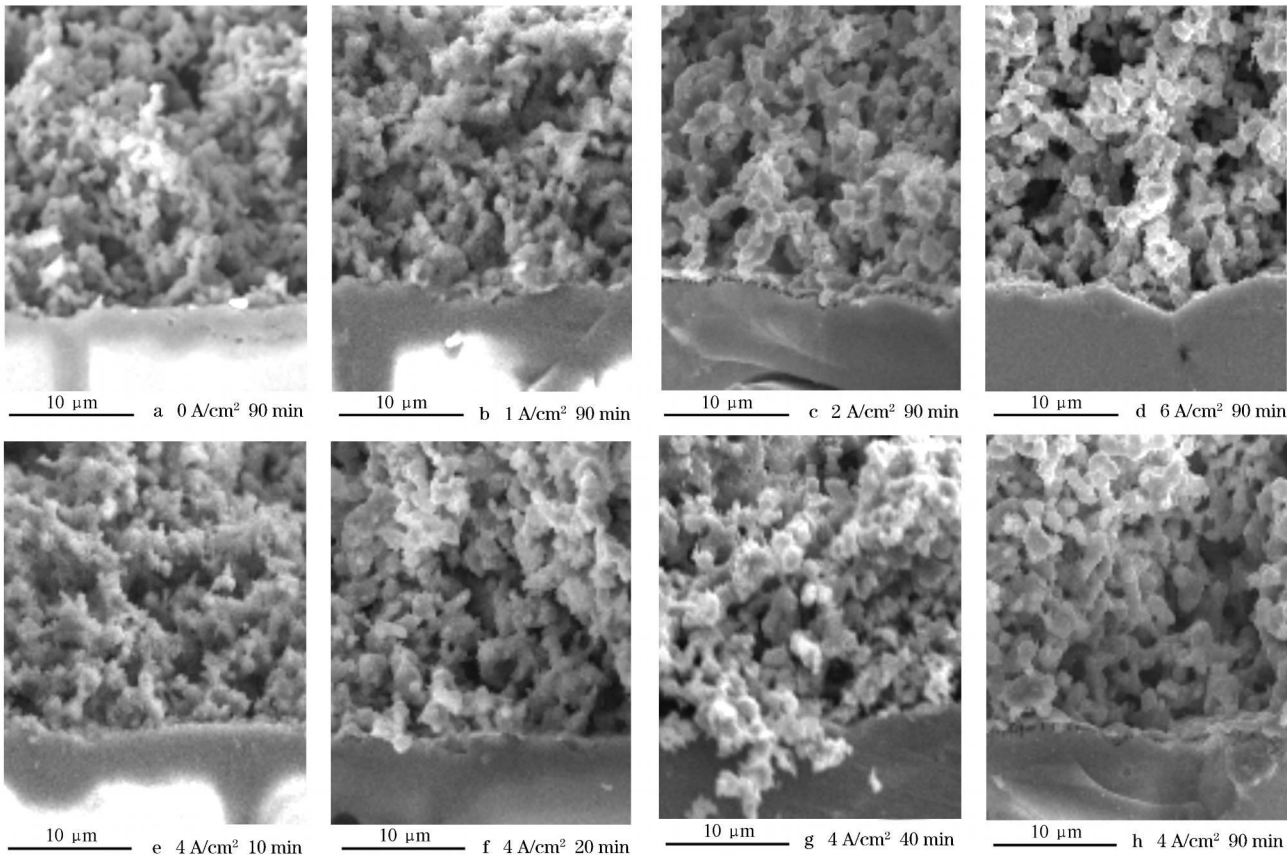


图 2 925 ℃ 下极化后复合阳极截面的 SEM 图
Fig. 2 SEM photographs of the cross section of composite anodes polarized at 925 ℃

定的多孔结构。

与图 2a 相比,活化时间为 10 min 时(图 2e),电极颗粒的变化不大,但电极间的孔隙略有增加。极化时间为 20 min 时(图 2f),电极颗粒显著增大。随着极化时间的进一步的延长,电极的微观形貌基本上没有发生变化(图 2g、h)。极化后,电极/电解质界面的结合程度均有一定的改善。

2.3 电化学性能

图 3 为单体电池在 925 ℃、不同极化电流密度下的端电压-时间曲线。

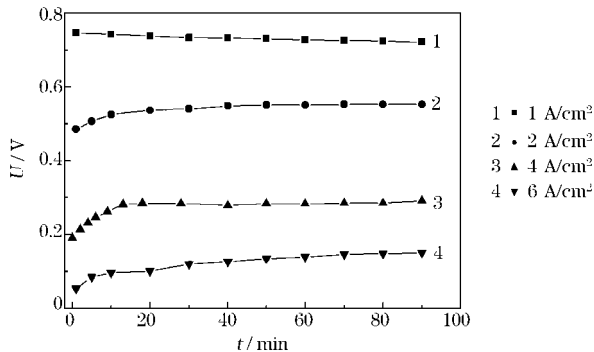


图 3 单体电池在 925 ℃、不同极化电流密度下的端电压 (U) - 时间 (t) 曲线

Fig 3 The terminal voltage (U)-time (t) curves of single cell polarized under different current densities at 925 ℃

从图 3 可知,电流密度为 1 A/cm² 时,随着时间的延长,电池的端电压略有减小。随着极化电流密度的增大,电池的端电压随时间的延长而迅速增大,并逐渐趋于一个平衡值。图 3 中的数据说明,925 ℃极化有可能对电池有活化的作用。

800 ℃时测试了不同电流密度下极化后的固体燃料电池 (Ni8-Fe2-LSGMC5| LSGMC5| SC-LSGMC5) 的功率特性,结果表明:未经高温极化的电池(仅在 925 ℃下密封并通氢气还原)在温度较低时的电化学性能较差,且在放电状态下端电压迅速减小。高温极化后的电池具有稳定的输出性能。

表 1 为在 800 ℃下不同电流密度下极化后的单体电池的最大功率密度。

表 1 925 ℃极化电流密度对在 800 ℃下电池最大功率密度的影响

Table 1 Effect of polarization current densities at 925 ℃ on the maximum power densities of the cell at 800 ℃

$J/A \cdot cm^{-2}$	$P/W \cdot cm^{-2}$	$J/A \cdot cm^{-2}$	$P/W \cdot cm^{-2}$
0	0.09	4	1.00
1	0.76	6	1.00
2	0.85		

注:极化时间为 90 min。

从表 1 可知,随着极化电流的逐渐增大,单体电池的最大功率密度迅速增大,其中 4 A/cm² 极化的单体电池功率密度达到最大值。不同电流密度极化的单体电池的最大功率密度均出现在为端电压约 0.50 V 下,其开路电位均为 1.13 V 左右,与理论值一致。图 3 及表 1 的结果表明,925 ℃极化对电池具有明显的活化作用,可显著提高电池的性能。

图 4 分别为在 925 ℃下未极化和 4 A/cm² 极化后的电池在 800 ℃、开路电位下的两电极和三电极交流阻抗谱。阻抗谱的

高频交点对应于欧姆电阻,阻抗环的大小对应于极化电阻,图中的数字为高频环和低频环的顶点频率。

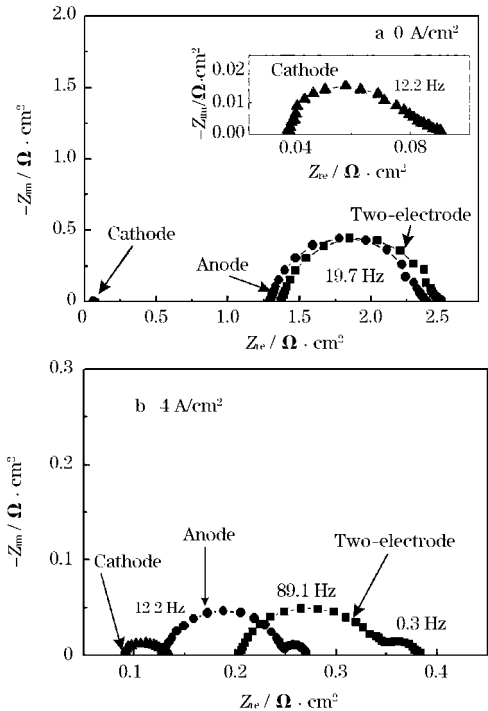


图 4 在 925 ℃下不同电流密度极化后 Ni8-Fe2-LSGMC5| LSGMC5| SSC-LSGMC5 单体电池在 800 ℃、开路电位下的交流阻抗谱

Fig 4 Impedance spectra at 800 ℃ under OCV of Ni8-Fe2-LSGMC5| LSGMC5| SSC-LSGMC5 single cell polarized under different current densities at 925 ℃

从图 4 可知,未极化电池的欧姆电阻大于 4 A/cm² 极化后的电池。欧姆电阻的变化可能与图 2 中显示的极化后电极/电解质界面结构的改变有关。在 SOFC 中,电极与电解质之间的电荷传递要通过电极/电解质界面进行,界面的大小及结合程度会影响电荷的传递。图 2 显示,极化电流密度大时,电极/电解质界面的结合程度增强,空白面积减小,因此极化后用于氧离子传递的电极/电解质界面增加,电池欧姆电阻减小。

图 4a 中,两电极的阻抗谱主要由一个大环组成,顶点频率为 19.7 Hz,同时,低频区含有一个小环。阳极阻抗谱的大小与形状与两个电极相似,并远大于阴极,顶点频率也为 19.7 Hz,表明阳极是决定电池电化学性能的主要因素。阳极欧姆电阻与两电极相近,并远大于阴极,这可能是由于电极性能严重不对称造成的^[9]。在图 4b 中,两个电极的阻抗谱主要由顶点频率分别为 89.1 Hz 的高频环和 0.3 Hz 的低频环组成。阳极阻抗谱与两个电极阻的抗谱形状、大小相近,远大于阴极的阻抗谱;同时,阴极阻抗谱与极化电流密度为 0 A/cm² 时阴极阻抗谱的形状、大小相近。阴阳极欧姆电阻约为两个电极的一半,电极对称性相对于未极化的电池得到改善。

图 4 中,两个电极阻抗谱环略小于阴、阳极阻抗谱之和。开路条件下,两个电极测试的结果可准确描述两个电极叠加的信息,所以三电极测试可能存在一定的误差。从图 4 可知,阳极阻抗谱与两个电极阻抗谱高频环的大小相近,且顶点频率一致,可以认为阳极阻抗谱能较准确地反应其电化学性能^[7]。阴极

的测试由于对电极的性能较差, 可能会引入较大的误差^[6]。阳极的极化电阻及阳极一侧的欧姆电阻在高温极化后显著减小, 是引起电池输出性能提高的主要因素, 因此, 极化对阳极具有较强的活化作用。阴极的测试存在着较大的误差, 无法判断极化对阴极的影响, 但很明显, 阴极不是影响电池性能的主要原因。

采用交流阻抗技术, 考察了在 925 °C 下不同电流密度极化后, 阳极在 800 °C 下的电化学性能, 阻抗谱的形状与图 4 相近, 极化电阻示于图 5。

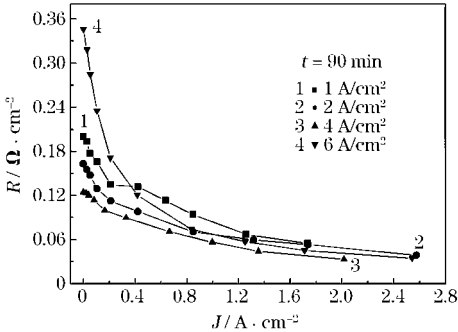


图 5 在 925 °C 下不同电流密度极化后复合阳极在 800 °C 下的极化电阻

Fig. 5 Polarization resistances at 800 °C of composite anodes polarized under different current densities at 925 °C

从图 5 可知, 同一电极在极化下, 极化电阻迅速减小。比较 925 °C 下不同电流密度极化后的电极可知, 在 800 °C 下, 小的极化电流密度区域, 随着 925 °C 极化电流密度的增大, 电极的极化电阻逐渐减小; 当极化电流密度为 4 A/cm² 时, 电极的极化电阻最小; 随着 925 °C 极化电流密度的进一步增大, 电极的极化电阻迅速增大。在 800 °C 下, 大的极化电流密度区域, 电极的极化电阻随着电流密度的增大逐渐减小, 其中极化电流密度为 4 A/cm² 和 6 A/cm² 的 Ni-Fe 复合阳极具有较小的极化电阻。

进一步考察了在 925 °C 下、极化电流密度为 4 A/cm² 时, 极化时间对复合阳极电化学性能的影响。图 6 为极化时间分别为 10 min、20 min、40 min 和 90 min 的复合阳极在 800 °C 下的电流密度-极化电阻曲线, 极化电阻由交流阻抗环的大小得到。

由图 6 可知, 电极的极化电阻随着 925 °C 极化时间的延长逐渐减小, 电极性能得到提高。结合改变 925 °C 极化电流密度的单体电池电化学测试结果可知, 925 °C 极化电流密度的大小以及极化时间, 均显著影响阳极的电化学性能。

3 结论

925 °C 极化可显著改善 Ni8-Fe2-LSGMC5 阳极、阳极/电解

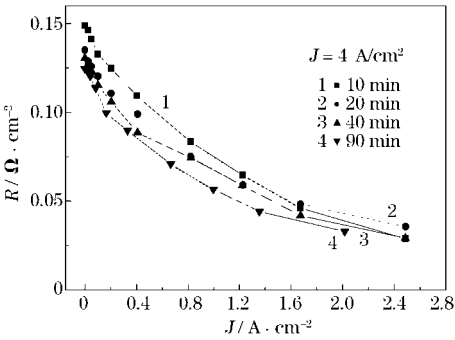


图 6 在 925 °C 下 4 A/cm² 极化不同时间后复合阳极在 800 °C 下的极化电阻

Fig. 6 Polarization resistances at 800 °C of composite anodes polarized under 4 A/cm² for different time at 925 °C

质界面的微观结构, 降低电池的欧姆电阻和阳极极化电阻, 对阳极具有明显的活化作用。925 °C 极化电流的大小与极化时间是决定电池性能的重要因素。

参考文献:

[1] Gong W Q, Gopalan S, *et al.* Performance of intermediate temperature (600 ~ 800 °C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 305—315.

[2] WANG Shi-zhong(王世忠). 研究高性能镓酸镧基电解质燃料电池 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2004, 20(1): 43—46.

[3] Wang S Z, Gao J. High performance Ni-Fe-lanthanum gallate composite anode for dimethyl ether fuel cells [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(9): A395—A398.

[4] ZHANG Wei(张伟), WANG Shi-zhong(王世忠), GAO Jie(高洁). 镍-铁镓酸镧复合阳极的研究 [J]. *Battery Bimonthly*(电池), 2005, 35(5): 345—347.

[5] Wang S Z, Zou Y M. High performance Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃ composite cathode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(6): 927—931.

[6] Adler S B. Reference electrode placement in thin solid electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(5): E166—E172.

[7] McIntosh S, Vohs J M, Gorte R J. Impedance spectroscopy for the characterization of Cu-Ceria-YSZ anode for SOFCs [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(10): 1305—1312.

收稿日期: 2007—01—30

诚聘印前审读专家
与《电池》编辑同享先睹为快的感觉！

《电池》杂志社为确保刊物质量, 诚聘印前审读专家若干名。要求熟悉电池专业技术, 具有较高的学术水平与写作水平, 通过审读, 能发现样稿中的问题和错误, 并提出修改意见。凡是长期从事电池工作、教学、理论研究的老教授、老专家等有经验、有时间、有精力的人士优先。有意者请来函联系(请在信封上注明“应聘”字样), 与我们共同严把《电池》质量关。本刊亦欢迎相关专业的在校博士生参与印前审读工作, 有意者请将简历寄至本刊。

出版的一半是校对, 印前审读至关重要！